

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/087787 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 65/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003345

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. März 2004 (30.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 14 649.0 1. April 2003 (01.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUBNER, Martin [DE/DE]; Jenaer Strasse 10, 69124 Eppelheim (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). SCHLITTEr, Stephan [DE/DE]; Mainstrasse 2, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

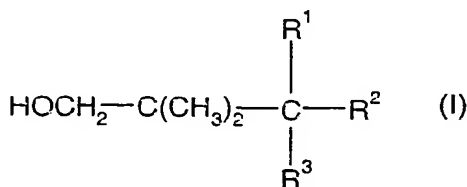
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

54410  
090411

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN-COPOLYMEREN



(57) Abstract: The invention relates to a method for single-step production of polyoxyalkylene glycols by copolymerization of THF and neopentyl glycol in the presence of a heteropoly acid, characterized in that the overall amount of all impurities of general formula (I), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent hydrogen when R<sup>3</sup> is an oxyformyl or isopropionate radical, R<sup>1</sup> represents hydrogen and R<sup>2</sup> represents hydroxy when R<sup>3</sup> is an isopropyl radical and R<sup>1</sup> represents hydrogen when R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> together represent an OCH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub> radical, in the neopentyl glycol is less than 1000 ppm.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylen Glykolen durch Copolymerisation von THF und Neopentylglykol in Gegenwart einer Heteropolysäure gefundene, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gesamtmenge aller Verunreinigungen der allgemeinen Formel (I), wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten, wenn R<sup>3</sup> ein Oxyformyl- oder Isopropionatrest ist, R<sup>1</sup> Wasserstoff und R<sup>2</sup> Hydroxy bedeutet, wenn R<sup>3</sup> einen Isopropylrest darstellt und R<sup>1</sup> Wasserstoff ist, wenn R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam einen -OCH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Rest darstellen, im Neopentylglykol kleiner 1000 ppm ist.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/087787 A2

JA

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren

IC20 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2009

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen (Polyalkylenetherglykolen) durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran – im folgenden kurz „THF“ genannt - mit Neopentylglykol in Gegenwart von Heteropolysäuren, bei dem Neopentylglykol mit einem Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel I unter 1000 ppm verwendet wird.

10

Polyoxyalkylenglykole sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von elastischen Fasern, elastischen Konstruktionswerkstoffen und Beschichtungen. Man kann sie unter anderem durch Polymerisation von THF oder durch Copolymerisation von THF mit Neopentylglykol – im Folgenden kurz „NPG“ genannt - in Gegenwart kationischer Katalysatoren herstellen. Es ist beispielsweise aus EP-A 126 471 bekannt, als Katalysatoren Heteropolysäuren zu verwenden. Durch dieses Verfahren werden Polyalkylenetherglykole einstufig zugänglich, während man nach anderen Verfahren zunächst die Ester der Polyoxyalkylenglykole erhält, die vor ihrer Verwendung auf dem Gebiet der Polymeren noch zu den Polyoxyalkylenglykolen hydrolysiert werden müssen.

20

Alpha, omega-Diole wie Neopentylglykol technischer Qualität enthalten geringe Mengen an Verunreinigungen in einer Konzentration von bis zu 0,6 %. Obwohl dieses NPG von sehr hoher Reinheit ist, wurde erfindungsgemäß erkannt, dass die enthaltenen Spurenverunreinigungen bei der Polymerisation durch Kettenabbruch einen unbefriedigenden Molekulargewichtsaufbau und Verfärbungen verursachen. Darüber hinaus wurde gleichzeitig beobachtet, dass mit der Verfärbung eine veränderte Reaktionsfähigkeit der Copolymere bei Herstellung von Polyestern und Polyurethanen aus den THF-NPG-Copolymeren einherging.

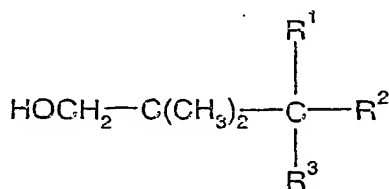
25

- 30 Dies sind gravierende Mängel, denn Farbe und reproduzierbare Verarbeitung gehören zu den wichtigsten Eigenschaften des Polymerisats, das technische Anwendung finden soll.

35

Es bestand daher die Aufgabe ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von THF-Copolymeren mit Neopentylglykol bereitzustellen, das zur Herstellung von THF-Copolymeren mit Neopentylglykol mit niedriger Farbzahl geeignet ist und ohne eine der Copolymerisation nachgeschaltete zusätzliche Maßnahme zur Verringerung der Farbzahl auskommt.

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxoalkylenglykolen durch Copolymerisation von THF und Neopentylglykol in Gegenwart einer Heteropolysäure gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gesamtmenge aller Verunreinigungen der allgemeinen Formel (I)



wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Wasserstoff bedeuten, wenn  $\text{R}^3$  ein Oxyformyl- oder Isopropionatrest ist,  $\text{R}^1$  Wasserstoff und  $\text{R}^2$  Hydroxy bedeutet, wenn  $\text{R}^3$  einen Isopropylrest darstellt und  $\text{R}^1$  Wasserstoff ist, wenn  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam einen  $-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -Rest darstellen,

im Neopentylglykol kleiner 1000 ppm, bevorzugt kleiner 700 ppm, besonders bevorzugt kleiner 500 ppm ist. ppm (parts per million) wurden gaschromatographisch mit Flächenprozentbestimmung bestimmt.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel I in der sauer katalysierten Polymerisationsreaktion unter anderem als Polymerisationsabbruchreagenzien das Kettenwachstum stoppen und die Farbzahl der Copolymere nachteilig beeinflussen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich THF-Copolymere mit Neopentylglykol mit bestimmten Molekulargewichten von 600 bis 6000 Dalton und einem bestimmten Reinheitsgrad einfach und sicher darstellen.

Das marktübliche Neopentylglykol technischer Qualität wird mit an sich bekannten Verfahren behandelt, um den Gesamtanteil der Verbindungen der Formel I auf unter 1000 ppm zu senken.

Eine Möglichkeit zur Reinigung von Neopentylglykol technischer Qualität zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist das Umkristallisieren des Neopentylglykols aus organischen Lösungsmitteln.

Als organische Lösungsmittel sind  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$ -Alkohole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol,  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{10}$ -Ether wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Diethylether, Butylmethylether oder halogenierte Lösungsmittel wie Chloroform oder Dichlormethan oder deren Gemische, geeignet. Bevorzugt werden  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkohole, besonders bevorzugt Methanol verwendet.

Im Produktionsmaßstab bietet sich weiterhin die an sich bekannten Schicht- oder Suspensionskristallisation an, bei der die Reinigung durch Kristallisation aus der Schmelze erreicht wird und Verunreinigungen in der Schmelze zurückbleiben.

5

Neben der Umkristallisation, kann das marktübliche Neopentylglykol auch durch katalytische Hydrierung weitgehend von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) befreit werden.

10 Die katalytische Hydrierung des Neopentylglykols technischer Qualität kann neben Katalysatoren vom Raney-Typ wie Raney-Nickel oder Raney-Kupfer an geträgerten Kupfer-, Nickel- oder Edelmetallkatalysatoren der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, insbesondere wie Platin, Palladiumkatalysatoren durchgeführt werden.

15 Als Trägermaterial sind alle für Hydrierkatalysatoren, die zur Hydrierung von Carbonylverbindungen verwendet werden, bekannten Trägermaterialien wie zum Beispiel Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkondioxid und Zinkoxid geeignet. Bevorzugt wird als Trägermaterial ein Gemisch aus Aluminiumoxid, Zinkoxid und gegebenenfalls Zink-Aluminiumspinell eingesetzt. Für die Herstellung des Hydrierkatalysators existieren  
20 keinerlei Beschränkungen. Sie kann nach den für die Herstellung derartige Katalysatoren üblichen Verfahren erfolgen. Die Katalysatoren können als Formkörper verwendet werden, beispielsweise als Tabletten, Ringe, Ringtabletten, andere Extrudatformen, Kugeln oder Splitt. Die katalytische Hydrierung des Neopentylglykols wird bevorzugt in Festbettfahrweise durchgeführt, jedoch ist auch die Suspensionsfahrweise prinzipiell  
25 möglich.

Eine weitere Reinigungsform für die erfindungsgemäß verwendeten Neopentylglykols ist die Lösungsmittel-Extraktion einer gesättigten, wässrigen, alkoholischen oder tetrahydrofuranhaltigen Lösung des Neopentylglykol mit gesättigten oder ungesättigten ali-  
30 phatischen, cycloaliphatischen oder olefinischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffen oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>15</sub>-Ethern. Es können jedoch auch Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, die gegebenenfalls mit Halogenatomen wie Chlor enthalten. Ferner sind auch Gemische der obengenannten Stoffklassen zulässig, die einen Anteil von mindestens 50 Gew.-% des Kohlenwasserstoffs oder Ethers aufweisen.

35

Im Produktionsmaßstab können Flüssig-Flüssig-Extraktion ein- oder mehrstufig, im Allgemeinen bis zu 5 Stufen, in üblicher Weise durchgeführt. Geeignete Apparaturen und Verfahrensweisen sind dem Fachmann bekannt und z.B. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release“ beschrieben. Diskontinuierliche Extraktionen können beispielsweise im Rührbehälter ausgeführt werden. Beispi-

40

le für die kontinuierliche Extraktion sind die Verwendung von Siebbodenkolonnen, Rührkolonnen und Extraktionsbaterien, wie z.B. Mixer-Settler. Auch Membranextraktoren, wie z.B. Hohlfasermodule, können angewendet werden.

- 5 Von den für das erfindungsgemäß verwendete Neopentylglykol geeigneten Reinigungsverfahren zur Entfernung der Verbindungen der Formel I auf weniger als 1000 ppm ist Umkristallisation bevorzugt.

- 10 Es werden erfindungsgemäß 1 bis 60 Gew.-% des Neopentylglykols bezogen auf das eingesetzt Tetrahydrofuran, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, in die Copolymerisation eingesetzt.

- 15 Tetrahydrofuran wird in einer Menge von 40 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus THF und Neopentylglykol, bevorzugt in einer Menge von 60 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 97 Gew.-%, in der Copolymerisation verwendet.

- 20 Die Copolymerisation des THF mit Neopentylglykol in Gegenwart von Heteropolysäuren als Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie zum Beispiel in EP-A 126 471 beschrieben ist.

- 25 Die erfindungsgemäße Copolymerisation wird bevorzugt in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs durchgeführt. Im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff wird Wasser aus der Copolymerisationslösung abdestilliert. Unter Gemisch wird dabei in dieser Anmeldung neben üblichen nicht-azeotropen Gemischen ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Azeotrop verstanden. Diese Fahrweise ist in der deutschen Patentanmeldung Nr. 102 399 47.6 vom 30.08.2002 „Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren“ der BASF-Aktiengesellschaft, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

- 30 Die verwendeten Kohlenwasserstoffe sollen zur Azeotropbildung mit Wasser geeignet sein. Als Kohlenwasserstoff werden zum Beispiel aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt. Im einzelnen sein z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder  
35 Naphthalin genannt, von denen Pentan, Cyclopentan und Octan bevorzugt sind und Pentan besonders bevorzugt ist.

- 40 Die Kohlenwasserstoffe werden dem Frischzulauf der Copolymerisation in einer Menge von  $1 \times 10^{-4}$  Gew.-% (entsprechend 1 ppm) bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Frischzulauf aus Neopentylglykol und THF, bevorzugt 1 ppm bis 16 Gew.-%, besonders bevor-

zugt 1 bis 10 Gew.-%, zugegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Kohlenwasserstoff in den Kopf der Destillationskolonne zur Abtrennung des Gemisches aus Kohlenwasserstoff und Wasser einzuleiten. Über die Gesamtmenge an Wasser, die aus der Copolymerisation ausgeschleust wird, kann das jeweilige Molgewicht eingestellt werden.

- 5 Im allgemeinen bindet 1 Mol Heteropolysäure 10 bis 40 Moleküle Wasser durch koordinative Bindung. Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren sollten etwa 1 bis 10 Moleküle Wasser pro Molekül Heteropolysäure enthalten. Zudem wird durch die Copolymerisation mit den als Comonomer verwendeten Neopentylglykol Wasser frei. Je höher der Wassergehalt der Copolymerisationslösung ist, desto niedriger ist das Molekulargewicht des erhaltenen Copolymerisats.
- 10

Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts der im gebildeten Polymerisat enthaltenen Polymeren verstanden.

15

- Heteropolysäuren, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind anorganische Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolysäuren mindestens zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Heteropolysäuren entstehen aus jeweils schwachen mehrbasigen Sauerstoffsäuren eines Metalles, wie Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie eines Nichtmetalles, wie Arsen, Jod, Phosphor, Selen, Silizium, Bor und Tellur als partielle gemischte Anhydride. Als Beispiele seien die Dodecawolframphosphorsäure  $H_3(PW_{12}O_{40})$  oder die Decamolybdophosphorsäure  $H_3(PMo_{12}O_{40})$  genannt. Die Heteropolysäuren können als zweites Zentralatom auch Aktinoide oder Lanthanoide enthalten (s.Z. Chemie 17 (1977), Seiten 353 bis 357 bzw. 19 (1979), 308). Die Heteropolysäuren können allgemein durch die Formel  $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$  mit  $n$  = Wertigkeit des Elementes Y (z.B. Bor, Silizium, Zink) beschrieben werden (s. auch Heteropoly- und Isopoly-oxomtalates, Berlin; Springer 1983). Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Katalysatoren Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Siliziummolybdänsäure und Siliziumwolframsäure besonders gut geeignet.
- 20
- 25
- 30

Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren können sowohl getrocknet (1 bis 10 Mol Wasser/Mol Heteropolysäure) oder ungetrocknet (10 bis 40 Mol Wasser/Heteropolysäure) in der Copolymerisation verwendet werden.

- 35 Das im Copolymerisationsreaktor vorhandene Wasser, bei dem es sich zum Teil um Kristallwasser aus der Heteropolysäure und zum Teil um während der Reaktion entstandenes Wasser handelt, wird als Gemisch des mit dem Frischzulauf zugesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser bei einer Temperatur von 40 bis 120°C, besonders bevorzugt von 50 bis 70°C und einem Druck von 150 mbar bis 2 bar, bevorzugt
- 40 230 mbar mit Hilfe einer üblichen Destillationseinrichtung direkt aus der Copolymerisa-

tion, das heißt aus dem Copolymerisationsreaktor ohne zwischengeschaltete Aufarbeitungsschritte wie Phasentrennungen, abgetrennt.

Der entstehende Brüden wird bevorzugt in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen; jedoch sind auch Quench und Einspritzkondensatoren möglich. Das anfallende Kondensat wird zur Auskreisung des Wassers der Lösemittelaufarbeitung zugeführt. Besonders günstig ist eine teilweise Rückführung des Kondensats in den Reaktor, d.h. eine Abführung der Reaktionswärme mittels Siedekühlung. Zur Erreichung möglichst hoher Wassergehalte im abzuziehenden Kondensat kann zwischen Reaktor und Kondensator noch eine mehrstufige, mit dem Rückführkondensat als Rücklauf beaufschlagte Gegenstrom-Rektifikationskolonne eingefügt sein.

In einer weiteren Ausführungsform wird gleichzeitig mit dem Gemisch des in die Copolymerisation eingesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser THF abdestilliert, welches abhängig vom Kohlenwasserstoff ein ternäres Azeotrop bilden kann.

Der im Gemisch mit Wasser abdestillierte Kohlenwasserstoff oder die Gemische von Wasser und Kohlenwasserstoff mit Tetrahydrofuran können mit einem geeigneten festen Adsorbtionsmittel, beispielsweise an Molekularsiebe getrocknet und erneut in die Copolymerisation zurückgeführt werden. Auch eine Phasentrennung in eine wässrige Phase und den Kohlenwasserstoff ist denkbar. Die wässrige Phase enthält bis 5 Gew.-% an THF, bevorzugt < 1 Gew.-%. Ferner enthält sie in Konzentrationen < 1 Gew.-% den jeweiligen Kohlenwasserstoff. THF und der Kohlenwasserstoff können durch destillative Aufarbeitung der wässrigen Phase zurückgewonnen werden und zurückgeführt werden. Die wässrige Phase kann jedoch auch verworfen werden.

Die nach dem Abtrennen des Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisches verbliebene Copolymerisationslösung wird bevorzugt in einen Phasenscheider überführt. Durch Zugabe von weiteren Mengen an Kohlenwasserstoff trennt man die Heteropolysäure aus der Produktphase ab. Dieses an sich, beispielsweise aus EP-A 181 621 bekannte Verfahren führt zur Nachfällung der Heteropolysäure aus der organischen Phase. Als Kohlenwasserstoff wird bevorzugt der bereits in die Copolymerisation eingesetzte Kohlenwasserstoff verwendet. Die Heteropolysäure wird bevorzugt für die nächste Copolymerisation wiederverwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich als auch in semi-batch-Fahrweise ausgeführt werden. Unter semi-batch-Fahrweise oder halbkontinuierlicher Fahrweise wird dabei verstanden, dass die Heteropolysäure mit 20 bis 50 Gew.-% der anderen Edukte vorgelegt wird. Im Verlauf der Reaktionszeit wird der verbleibende Rest der Edukte dann zudosiert. Für die kontinuierliche und dis-

kontinuierliche Fahrweise wird zweckmäßigerweise die Heteropolysäure in Mengen von 1 bis 300 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 5 bis 150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der verwendeten Monomeren (THF und alpha,omega-Diole), eingesetzt. Es ist auch möglich größere Mengen an Heteropolysäure zum Reaktionsgemisch zu geben.

Die Heteropolysäure kann in fester Form der Umsetzung zugeführt werden, worauf sie durch das Inkontaktbringen mit den weiteren Reaktanten nach und nach unter Ausbildung der flüssigen Katalysatorphase solvatisiert wird. Man kann auch so verfahren, dass man die feste Heteropolysäure mit dem zu verwendenden alpha,omega Diol und/oder dem THF anmaisch und die dabei erhaltene Katalysatorlösung als flüssige Katalysatorphase in den Reaktor leitet. Dabei kann sowohl die Katalysatorphase als auch das monomere Ausgangsmaterial im Reaktor vorgelegt werden. Es können aber auch beide Komponenten gleichzeitig in den Reaktor eingeleitet werden.

Wasser wird bei kontinuierlicher Fahrweise mit Wasser in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 – 3,5-Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomer THF und Comonomer, üblicherweise über eine Füllstandsregelung gesteuert in den Reaktor eindosiert. Zweckmäßigerweise wird frisches Monomer in dem Maße zugeführt, wie Produkt und nicht umgesetztes Monomer aus der Reaktionsapparatur ausgetragen werden. Auf diese Weise kann auch die Verweilzeit, mithin die Polymerisationszeit, gesteuert werden, womit ein weiteres Mittel zur Beeinflussung und Einstellung des mittleren Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung des entstehenden Polymeren zur Verfügung steht.

Die Copolymerisation kann durch eine online-Leitfähigkeitsmessung verfolgt und gesteuert werden.

Ein Abbruch der Copolymerisation bei diskontinuierlicher Fahrweise ist in einem Leitfähigkeitsbereich zwischen 0,1 – 2,5  $\mu\text{S}$  je nach gewünschtem Zielmolekulargewicht bevorzugt. Zur besseren Stabilisierung der organischen Produktphase vor oxidativen Schädigung können dieser 10 – 500 ppm, besonders bevorzugt 50 – 300 ppm eines Radikalfängers zugegeben werden. Als Radikalfänger eignen sich besonders 250 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-kresol (BHT).

Die Steuerung des mittleren Molekulargewichts über den Wert der elektrischen Leitfähigkeit der Copolymerisationslösung ist ausführlich in der deutschen Anmeldung DE 10259036.2 vom 17.02.2002 der Anmelderin, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, offenbart.

Im Allgemeinen wird die Copolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur beim chargenweisen Verfahren während eines Zeitraums von 0,5 bis 70 Stunden, vorzugsweise von 5 bis 50 Stunden und besonders bevorzugt von 10 bis 40 Stunden durchgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren werden üblicherweise Verweilzeiten von 1 bis 50 und vorzugsweise von 10 bis 40 Stunden eingestellt. Zu Beginn einer kontinuierlichen Umsetzung benötigt das beschriebene Reaktionssystem eine gewisse Zeit bis sich ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat und während der es vorteilhaft sein kann, den Reaktorauslass geschlossen zu halten, also keine Produktlösung aus der Reaktionsapparatur auszutragen.

10

Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C vorgenommen. Vorteilhaft wird dabei unter Atmosphärendruck gearbeitet, die Umsetzung unter Druck, vornehmlich unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, kann sich aber gleichfalls als zweckmäßig und vorteilhaft erweisen.

15

Die Reaktoren sollten sowohl bei der chargenweisen, der semi-batch-Fahrweise als auch bei der kontinuierlichen Verfahrensweise mit leistungsfähigen Mischeinrichtungen, beispielsweise Rührwerken, ausgestattet sein.

20

Als Reaktor sind alle dem Fachmann bekannten Flüssigreaktoren mit inerter oder/und externer freier Flüssigkeitsoberfläche zur notwendigen Abdampfung der wasserhaltigen Brüden, bei denen in der Flüssigkeit genügend hohe Scherkräfte zur Suspendierung der Katalysatorphase in der homogenen Monomer/Polymerphase erreicht werden, geeignet (Rührkessel, Umlaufreaktoren, Strahlschleife, pulsierte Einbauten). Eine besonders günstige Bauart ist die Ausführung als Strahlschleife, da hier die notwendige Temperierung des Reaktors auf einfache Weise in den Flüssigumlaufstrom integriert werden kann. Aus der Reaktionsmischung wird kontinuierlich oder diskontinuierlich das wasserhaltige Gemisch des Kohlenwasserstoffs abgedampft und der Wassergehalt des Reaktorinhaltes so auf reaktionstechnisch günstige Werte eingestellt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei beliebige Inertgase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden können. Die Reaktanten werden vor ihrer Verwendung von gegebenenfalls darin enthaltenem Wasser und Peroxiden befreit.

35

Im kontinuierlichen Fahrweise kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranordnungen, beispielsweise in Rohrreaktoren, welche mit Inneneinbauten ausgestattet sind, die eine gute Durchmischung der emulsionsartigen Copolymerisationsansatzes gewährleisten oder aber

40

auch in Rührkesselskaskaden ausgeführt werden.

Unter einem emulsionsartigen Copolymerisationsansatz versteht man einen bei Wassergehalten von 2 bis 10 mol Wasser/pro Mol Heteropolysäure.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Copolymere von THF und Neopentylglykol wirtschaftlich und in guter Ausbeute, selektiv und mit einer engen Molekulargewichtsverteilung sowie in reiner Form mit niederen Farbzahlen erhalten werden. Die Copolymere weisen Einbauraten des Neopentylglykol -Comonomers von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, und mittlere Molekulargewichte  $M_n$  von 600 bis 6000 auf. Die erfindungsgemäß herstellbaren Polyoxyalkylenglykole finden beispielsweise zur Herstellung spezieller Polyurethane, die als hochelastische Verbundwerkstoffe geeignet sind. Ein Polyurethanpolymer, welches die erfindungsgemäß herstellbaren Copolymere beinhaltet, weist eine hohe Verlängerung nach dem Bruch, eine geringe Spannungsänderung bei Verlängerung, einen geringen Hystereseverlust beim Ausdehnen und Zusammenziehen sowie eine hohe Elastizität auch bei extremer Kälte auf.

#### Beispiele

- 20 Bestimmung der Farbzahl

Die vom Lösungsmittel befreiten Polymere werden unbehandelt in einem Flüssigkeitsfarbmeßgerät LICO 200 der Fa. Dr. Lange vermessen. Es werden Präzisionsküvetten Typ Nr. 100-QS (Schichtdicke 50 mm, Fa. Helma) verwendet.

25

#### Bestimmung der OH-Zahl

- 30 Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

- 35 Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

## Bestimmung der Leitfähigkeit

Elektrode: LTA 01 Glas/Platin 2-Elektrodenmeßzelle, K ca. 0,1 cm<sup>-1</sup>; Firma Knick  
Konduktometer (Auswerteeinheit): Knick 702 Firma WTW (Wissenschaftlich techni-  
5 sche Werkstätten.

Das Messgerät berechnet aus dem gemessenen Strom auf Grundlage des Ohm'schen  
Gesetzes zunächst den Leitwert der Messlösung und – unter Einbeziehung der Zell-  
konstante – den Leitfähigkeitswert. Der Temperaturabgleich erfolgt manuell an der  
10 Auswerteeinheit.

## Gaschromatographische Bestimmung der Reinheit im NPG

## Prinzip:

15 Die Analysenprobe wird in Methanol (Lösungsmittel z.B. Merck, Art. Nr. 106002) gelöst  
und mit Kapillar-Gaschromatographie untersucht. Die chromatographische Trennung  
erfolgt auf einer mit Dimethylpolysiloxan belegten Fused-Silica-Kapillare. Zur Detektion  
wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Die Quantifizierung erfolgt nach  
der Flächenprozent-Methode. Die Methode dient zur Bestimmung der Haupt- und Ne-  
benkomponenten in NPG in einem Bereich von 0,01 bis > 99 FI-%. Es wurde ein Kapil-  
lar-Gaschromatograph mit automatischen Probengeber, Splitinjektor und Flammenioni-  
20 sationsdetektor (FID), z.B. HP 5890 mit Autosampler HP 7673 A (Agilent)  
Fused-Silica-Kapillarsäule belegt mit 100 % Dimethylpolysiloxan z.B. RTX 1 der Fa.  
Restek (Länge: 30 m, Innerendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 1 µm), verwendet.

25 Als Integrator oder Computer mit geeignetem Auswerteprogramm, kann z.B. ein VG-  
Multichrom (Labsystems) verwendet werden;

## Durchführung

## 30 Probenvorbereitung

Ca. 150 mg Polymer wurden in 1,5 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wurde direkt für  
die GC-Injektion verwendet.

## Chromatographische Bedingungen

35

## Temperaturen:

Injektor:	300°C
Säulenofen:	80°C, 10 min isotherm
	80°C → 300°C, 5 K/min
	300°C, 10 min isotherm

Detektor (FID): 320°C  
 Trägergas: Stickstoff  
 Säulenvordruck: 0,8 bar  
 Split: 40 ml/min  
 Septumspülung: 3 ml/min  
 Brenngase für FID: Wasserstoff und synth. Luft, eingestellt nach Angaben des Geräteherstellers  
 Injektionsvolumen: 1,0 µl

## Berechnung

$$Fl - \% (i) = \frac{F(i)}{\sum F} * 100$$

5

$F(i)$  = Peakfläche der Komponente i [µV · sec]

$\sum F$  = Summe aller Peakflächen der berücksichtigten Komponenten  
(Signale des Lösungsmittels ausblenden) [µV · sec]

10

## Erfindungsgemäße Beispiele 1 bis 4

1000g Neopentylglykol, (Handelprodukt der Mitsubishi Gas Chemical, mit mehr als  
 1000 ppm der Verbindungen der Formel I, im einzelnen 400 ppm 1,3-Propandiol-2,2-  
 dimethyl-monoformiat, 700 ppm 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1900 ppm Neopen-  
 tylglykolisobutytrat, 300 ppm β,β,5,5-Tetramethyl-m-dioxan-2-ethanol) wurden mit 150 g  
 MeOH versetzt und auf 60°C erwärmt. Nach vollständiger Lösung wurde die Heizquelle  
 abgestellt und der Feststoff kristallisiert innerhalb von 24 h aus. Der Feststoff wurde  
 abfiltriert, mit kaltem MeOH gewaschen und in einem Exsikkator bei 60°C und einem  
 Druck von 5 mbar getrocknet bis der MeOH-Gehalt < 10 ppm war. Das erhaltene Neo-  
 pentylglykol wies folgende Mengen an Verbindungen der Formel I auf: 40 ppm 1,3-Pro-  
 pandiol-2,2-dimethyl-monoformiat, 80 ppm 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 270 ppm  
 Neopentylglykolisobutytrat, 0 ppm β,β,5,5-Tetramethyl-m-dioxan-2-ethanol.

25

In einem 1 l doppelwandigen Reaktor mit einer Magnetrührvorrichtung und ange-  
 schlossener Destillationskolonne (30 theoretische Böden) mit kombiniertem Wasserab-  
 scheider wurde ein Gemisch aus 400 g THF, 24 g gereinigtem Neopentylglykol und  
 30 g Pentan zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurden unter Rühren 100 g  
 einer hydratisierten Dodecaphosphorwolframsäure (Handelsprodukt der Firma Merck,

30

Darmstadt, Wassergehalt maximal 17 %), gegeben. Die Reaktionstemperatur wurde in einem Bereich von 65 bis 67°C gehalten.

5 Das während der Reaktion abdampfende THF/Pentan/Wassergemisch wurde in der Kolonne aufgetrennt. Das Pentan/Wasser-Gemisch wurde über Kopf abgetrennt, und im Wasserabscheider kondensiert. Der Sumpf der Kolonne bestand hauptsächlich aus THF und wurde in die Polymerisationsstufe zurückgeführt. Das Pentan-Wasser-Gemisch zerfiel in zwei Phasen, wobei die obere organische Phase in den Kopf der Kolonne zurückgeführt wurde. Die untere Wasserphase wurde verworfen.

10 Nach 22 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 g Wasser und 250 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT) und 450g Hexan abgebrochen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die untere wässrige Katalysatorphase abgelassen.

15 Die obere Phase wurde bei 20°C über ein Festbett, gefüllt mit einem Kationen und einem Anionentauscher (Volumen: jeweils 1 l) der Marke Lewatit® MP 600 R, der Firma Bayer, Leverkusen, geleitet.

20 Sodann wurden THF und Heptan am Rotationsverdampfer bei 140°C und einem Druck von 20 mbar abgetrennt und ein Copolymeres mit einer OH-Zahl von 60 mg KOH/g Copolymer erhalten. Weitere Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen.

25 Die aus Beispiel 1 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wird in Beispiel 2 eingesetzt. Beispiel 2 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Weitere Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen. Nach 21 h Laufzeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser und BHT abgebrochen.

30 Die aus Beispiel 2 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wurde in Beispiel 3 eingesetzt. Beispiel 3 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Weitere Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen. Nach 22 h Laufzeit wurde die Reaktion wie in Beispiel 1 abgebrochen.

35 Die aus Beispiel 3 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wurde in Beispiel 4 eingesetzt. Beispiel 4 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Weitere Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen. Nach 22 h Laufzeit wurde die Reaktion wie in Beispiel 1 abgebrochen.

Die Farbzahl des Erstversuchs und der zwei Folgeversuchen liegt < 10 Apha.

Weitere Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

5 Tabelle 1

Bsp.	THF [g]	NPG [g]	HPA <sup>1)</sup> -Phase [g]	Temp. [°C]	Laufzeit [h]	EDR <sup>2)</sup> [%]	OH-Zahl	Farbzahl
1	400	24	100	65	21	34,5	60	10
2	400	24	148	65	21	34,8	62	9
3	400	24	153	66	22	35	60	10
4	400	24	150	66	22	35,2	61	10

1) HPA = Heteropolysäure

2) EDR = Eindampfrückstand

10 Vergleichsbeispiele 5 bis 10

Beispiel 5 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, aber mit ungereinigtem NPG (Mitsubishi Gas Chemical; Reinheitsgrad: 99,6 Flächenprozent, mehr als 1000 ppm der Verbindungen der Formel I, Zusammensetzung wie bei Beispiel 1 angegeben).

15

Die anfallende wässrige Katalysatorphase wurde jeweils im folgenden Beispiel erneut eingesetzt. Insgesamt werden 5 Wiederholungen durchgeführt. Weitere Daten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

20 Tabelle 2

Bsp.	THF [g]	NPG [g]	HPA <sup>1)</sup> -Phase [g]	Temp. [°C]	Laufzeit [h]	EDR <sup>2)</sup> [%]	OH-Zahl	Farbzahl
5	400	24	100	65	21	34,8	60	10
6	400	24	150	65	21	34,3	61	11
7	400	24	142	66	22	34,0	60	15
8	400	24	120	66	22	33,7	61	23
10	400	24	153	66	22	32,4	63	49
11	400	24	148	66	22	32,0	65	63

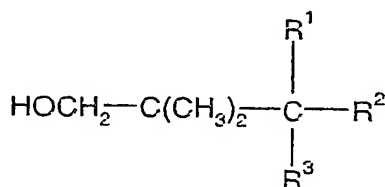
1) HPA = Heteropolysäure

2) EDR = Eindampfrückstand

Bei der Verwendung von ungereinigtem Neopentylglykol ist ein signifikanter Farbzahlanstieg erkennbar. Ferner erkennt man einen leichten Anstieg der OH-Zahl aufgrund des forcierten Kettenabbruchs durch Verunreinigungen der Formel 1.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von THF und Neopentylglykol in Gegenwart einer Heteropolysäure, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gesamtmenge aller Verunreinigungen der allgemeinen Formel (I)



- wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Wasserstoff bedeuten, wenn  $\text{R}^3$  ein Oxyformyl- oder Isopropionatrest ist,  $\text{R}^1$  Wasserstoff und  $\text{R}^2$  Hydroxy bedeutet, wenn  $\text{R}^3$  einen Isopropylrest darstellt und  $\text{R}^1$  Wasserstoff ist, wenn  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam einen  $-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  Rest darstellen,
- im Neopentylglykol kleiner 1000 ppm ist.
2. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Neopentylglykol an Verbindungen der Formel (I) kleiner 700 ppm ist.
3. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Neopentylglykols an Verbindungen der Formel I durch Umkristallisation, Lösungsmittel-Extraktion oder Hydrierung von Neopentylglykol technischer Qualität erzielt wird.
4. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 3 bis 20 Gew.-% Neopentylglykol, bezogen auf Tetrahydrofuran, eingesetzt werden.
5. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs durchgeführt wird.
6. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt wird.

7. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation bei Temperaturen von 20 bis 100°C durchgeführt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**